Ocenet document view

4023226

Patent number:

DE4023226

Publication date:

1992-01-23

Inventor: **Applicant:** Classification:

- international:

C04B22/06; C04B28/02; C04B22/00; C04B28/00;

(IPC1-7): C04B22/06; C04B28/12; C23F15/00;

E04B1/04; E04B1/64

- european:

C04B22/06B6; C04B28/02 Application number: DE19904023226 19900721

Priority number(s): DE19904023226 19900721

Also published as:

WO9201643 (A1) EP0540552 (A1)

EP0540552 (B1)

Report a data error here

Abstract of DE4023226

There exists today no possibility to add larger amounts of commercially available lime hydrate to concretes or mortars. Lime hydrate (Ca(OH)2) is required on the one hand to maintain in reinforced concretes and mortars an alcalinity at a pH value higher than 9, even during long steel passivation carbonation processes, on the other hand in wall and plaster mortars to allow sealing, crack-healing transformation processes to take place. By producing and using pressed lime hydrate it is possible to obtain lime hydrate-rich binders for concretes and mortars. For that purpose, commercially available lime hydrate is pressed into moulded pieces of various forms and sizes, then crushed and sifted if necessary. The lime hydrate-rich binders produced with pressed lime hydrate require less water during their processing in concretes and mortars, so that shrinking is essentially reduced in comparison with the use of commercially available lime hydrate. These lime hydrate-rich binders are useful for reinforced and nonreinforced concrete and mortar constructions, in new buildings as well as in building renovation, and for wall and plaster mortars, especially in the field of the preservation of monuments.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

⁽¹⁾ Patentschrift

₍₀₎ DE 40 23 226 C 1



DEUTSCHES PATENTAMT

- P 40 23 226.3-45 Aktenzeichen: Anmeldetag: 21. 7.90
- Offenlegungstag:
 - Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 23. 1.92

(51) Int. Cl. 5:

C 04 B 22/06

C 04 B 28/12 C 23 F 15/00 E 04 B 1/04 E 04 B 1/64 // (C04B-28/12, 22:06)

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Institut für Baustoffprüfung Waldkirch GmbH, 7808 Waldkirch, DE

(74) Vertreter:

Dreiss, U., Dipl.-Ing. Dr.jur.; Hosenthien, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Fuhlendorf, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

(72) Erfinder:

Moser, Johann August, 7808 Waldkirch, DE; Wisser, Stefan Georg, Dr., 7800 Freiburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

35 10 818 C2 DE-AS 11 19 731 38 06 350 A1 DE 37 08 983 A1 DE

36 18 478 A1 DE 35 03 276 A1

JUNGWIRTH/BEYER/GRÜBL: »Dauerhafte Betonbauwerke«, Beton-Verlag 1986;

S.: »Historische und moderne Mörtel im Verbund mit Naturstein, chemisch-mineralogische und mörteltechnische Eigenschaften«, Hochschulsammlung Naturwissenschaft: Mineralogie, Bd. 1, Hochschulverlag, 1989, ISBN 3-8107-2227-8;

- (4) Verfahren zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Betone oder Mörtel und Verwendung der so hergestellten Bindemittel
- Bisher gibt es keine Möglichkeit, handelsübliches Kalkhydrat in größeren Mengen Betonen oder Mörteln zuzusetzen. Kalkhydrat (Ca(OH)₂) ist notwendig, damit einerseits in bewehrten Betonen und Mörteln die Alkalität mit einem pH-Wert > 9 auch während langandauernder Carbonatisierungsprozesse erhalten bleibt, um die Passivierung des Stahles zu gewährleisten, sowie andererseits in Mauer- und Putzmörteln, damit abdichtende und rißheilende Umlagerungsprozesse stattfinden können. Durch die Herstellung und den Einsatz von gepreßtem Kalkhydrat ist es möglich, kalkhydratreiche Bindemittel für Betone und Mörtel herzustellen.

Handelsübliches Kalkhydrat wird durch Pressen zu Formstücken beliebiger Form und Abmessung gepreßt und ggf. anschließend zerkleinert und gesiebt. Die mit gepreßtem Kalkhydrat hergestellten kalkhydratreichen Bindemittel bewirken in Betonen und Mörteln einen geringeren Wasseranspruch bei der Verarbeitung und das Schwinden ist wesentlich geringer als beim Einsatz von handelsüblichem Kalkhy-

Die kalkhydratreichen Bindemittel können für bewehrte und unbewehrte Beton- und Mörtelkonstruktionen sowohl im Neubau als auch in der Bauwerkserhaltung eingesetzt werden sowie für Mauer- und Putzmörtel, vor allem im Bereich der Denkmalspflege.

DE 40 23 226 C1

Beschreibung

Es ist bekannt, daß eine Korrosion der Bewehrung im Beton nur stattfinden kann, wenn der pH-Wert unter 9 absinkt und damit die Passivierung aufgehoben wird. Ursache für das Absinken des pH-Wertes ist u.a. eindringendes CO₂ aus der Luft. Das in den Zementstein eindiffundierende CO₂ wandelt das in der Porenlösung vorhandene Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat (Carbonatisierung) um.

Es findet folgende Reaktion statt:

10

35

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{H_2O} CaCO_3 + H_2O$$

Mit aufgebrauchtem Calciumhydroxid sinkt der pH-Wert des Betons bzw. Mörtels fortschreitend von außen nach innen ab und zwar von ursprünglich ungefähr 12,5 auf etwa 9. Tritt nun hierzu noch Sauerstoff und Feuchtigkeit, kommt es zur Korrosion des Bewehrungsstahles, deren Folgen Bauschäden in Form von Rissen und Abplatzungen im Beton mit z. T. hoher wirtschaftlicher Tragweite sind.

Durch die Carbonatisierung tritt auch eine Veränderung des Zementsteines ein. Das sich bildende Calciumcarbonat (CaCO₃) lagert sich in den Poren des Zementsteines ab und führt so zu einem dichteren und festeren Gefüge, wodurch das Eindringen von Feuchtigkeit und Gasen in den Beton bzw. Mörtel deutchlich vermindert wird. Das bedeutet, je mehr Kalkhydrat einerseits zur Bildung von Calciumcarbonat mit seiner abdichtenden Wirkung bzw. andererseits zur Aufrechterhaltung des für die Passivierung des Stahles erforderlichen pH-Wertes im Beton und Mörtel zur Verfügung steht, um so langsamer schreitet das Absinken des pH-Wertes fort.

Eine vollständige und dauerhafte Verhinderung des Carbonatisierungsfortschrittes zur Vermeidung der Korrosion der Stahlbewehrung in Betonen und Mörteln ist nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nicht möglich, (Jungwirth/Bayer/Grübel: Dauerhafte Betonbauwerke, Beton-Verlag 1986). Als Schutzmaßnahmen werden einerseits direkte Verfahren eingesetzt, bei denen die Oberfläche des Stahles selbst beschichtet wird. Dazu verwendete Stoffsysteme sind:

Erdalkalihydroxide und Bitumen (DE-AS 11 19 731)
Naturöle, Silicate, Mennige und Bitumen (DE 38 06 350 A1)
Fluorcopolymere (DE 37 08 983 A1)
Calciumhydroxid (DE 36 18 478 A1)
Calciumnitrit und Butadienkautschuk (DE 35 10 818 C2)
Polysiloxane in Mischpolymerisation mit Styrol (DE 35 03 276 A1)

Die Bereitstellung dieser Materialien ist mit z. T. erheblichem wirtschaftlichen Aufwand verbunden und vor allem mit ökologischen und gesundheitlichen Problemen behaftet. Die andererseits gegenwärtig angewendeten indirekten stofflich- verfahrenstechnischen Möglichkeiten, Betone und Mörtel vor dem Eindringen von Gasen zu schützen, sind nur von begrenzter Wirkungsdauer.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher, das alkalische Millieu im Beton oder Mörtel gemäß Anspruch 5 dauerhaft zu erhalten. Bei der Erfindung wird davon ausgegangen, daß die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und -tiefe vor allem von der Zusammensetzung des Betons oder Mörtels abhängig ist, d.h. es muß dafür gesorgt werden, daß das Calciumhydroxid im Überschuß im Beton oder Mörtel vorliegt, damit der Stahl von Zementstein umgeben ist, der ständig mit Calciumhydroxidlösung gesättigt ist. Um dies sicherzustellen, müssen erfindungsgemäß kalkhydratreiche Bindemittel eingesetzt werden. Da Kalkhydrat in der handelsüblichen Form wegen des hohen Wasseranspruchs nur in begrenzter Menge einsetzbar ist, muß das Kalkhydrat verfahrenstechnisch derart modifiziert werden, daß der Wasseranspruch und damit das Schwinden erheblich verringert wird.

Handelsübliche Zemente führen beim Erhärten herstellungsbedingt zu einem begrenzten Kalkhydratgehalt in Betonen und Mörteln. Zum Beispiel entstehen bei der Erhärtungsreaktion von Portlandzementen maximal ungefähr 30 Gew.-% Kalkhydrat bezogen auf den Zement, d.h. bei einem Beton oder Mörtel mit einem Mischungsverhältnis von Bindemittel zu Zuschlag von 1 zu 6 in Gewichtsteilen ist der Kalkhydratanteil begrenzt auf ungefähr 4 Gew.-% bezogen auf den Trockenbeton bzw. Trockenmörtel. Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren, welches es ermöglicht, Kalkhydrat durch Pressen zu kompaktieren und des dadurch körnungsmäßig so aufzubereiten, daß sich infolge der kleineren spezifischen Oberfläche des Kalkhydrates der Wasseranspruch verringert. Dazu wird handelsübliches Kalkhydrat mittels Pressen zu Formstücken beliebiger Form und Abmessung gepreßt, ggf. anschließend zerkleinert und gesiebt. Der Preßdruck sollte mindestens 100 N/mm² betragen.

Falls erforderlich, können die gepreßten Formstücke bis zu jeder gewünschten Korngröße zerkleinert werden. In einem Versuch wurde das Schwindmaß sowie der Wasseranspruch eines Mörtels mit handelsüblichem sowie gepreßtem und anschließend zerkleinertem Kalkhydrat ermittelt. Das Mischungsverhältnis von Kalkhydrat zu Sand (Normsand 0/2) lag bei 1:2,5; die Verarbeitbarkeit der Mörtel wurde konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Der Carbonatisierungsfortschritt bei Mörteln und Betonen, die gemäß Anspruch 1 und 2 einen erhöhten Kalkhydratgehalt aufweisen, ist bei CO₂-Behanspruchung erheblich geringer als bei herkömmlich zusammengesetzten Mörteln und Betonen, d.h. die Alkalität bleibt mit einem pH-Wert > 9 über einen erheblich längeren Zeitraum erhalten. Als Nachweis für die Reduzierung des Carbonatisierungsfortschrittes durch den Einsatz von gepreßtem Kalkhydrat wurde folgender Versuch durchgeführt: Von einer definierten Mörtelmischung (Rezeptur s. Tabelle 2) wurden 10, 20 und 30% des Sandes durch gepreßtes Kalkhydrat ersetzt. Dazu wurde handelsübliches Kalkhydrat in einer Hydraulikpresse mit einem Druck von 120 N/mm² zu kleinen Platten 7 × 4 × 1 cm

DE 40 23 226 C1

gepreßt, zerkleinert und auf eine Korngröße von 0-2 mm abbesiebt. Die Kornverteilung ist in Abb. 1 enthalten. Die Rohdichte des Kalkhydrates betrug 1,63 g/cm³, die Schüttdichte wurde mit 1,19 g/cm³ ermittelt und die Wasseraufnahme lag bei 16,4 Gew.-%. Die gemäß DIN 1164, Teil 7 hergestellten Mörtelprismen lagerten 28 Tage unter Raumklima und anschließend 90 Tage in einer mit CO₂ angereicherten Atmosphäre. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Die Rohrdichte des Kalkhydrates kann über den Preßdruck gesteuert werden. Bei einer Erhöhung des Preßdruckes auf 300 bzw. 600 N/mm² stieg die Rohdichte auf 1,78 bzw. 2,05 g/cm³ und die Wasseraufnahme erniedrigte sich auf 12,5 bzw. 8,7 Gew.-%. Die Schüttdichte des eingesetzten handelsüblichen Kalkhydrates lag bei 0,44 g/cm³.

Die nach Anspruch 1 und 2 hergestellten Bindemittel können gemäß Anspruch 3 zur Herstellung von Mauerund Putzmörteln verwendet werden. Diese Mörtel können gemäß Anspruch 2 bis zu 100% aus Kalkhydrat
bestehen. Die Kennwerte eines Mörtels, der aus 100% Kalkhydrat besteht, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.
Hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Mörteln sind nach Wisser, S.: Historische und moderne Mörtel im Verbund
mit Naturstein, chemisch-mineralogische und mörteltechnische Eigenschaften; Hochschulsammlung Naturwissenschaft: Mineralogie Bd. 1, Hochschulverlag 1989, ISBN 3-8107-2227-8 erfahrungsgemäß kalkhydratreiche
Ausgangsmischungen besonders gut geeignet, da nach dem Erhärten das Calciumcarbonat in großen Mengen
für abdichtende und rißheilende Umlagerungsprozesse zur Verfügung steht. Je-mehr Calciumhydroxid bzw.
Calciumcarbonat ein Mörtel enthält, um so länger und wirksamer können solche Umlagerungsprozesse stattfinden. Erhöhte Calciumcarbonatgehalte in Form von Kalksteinzuschlag können derartige Umlagerungsprozesse
nur begrenzt unterstützen, da bei natürlichem Kalkstein die Größe der Calcitkristalle in der Regel erheblich
größer ist und damit die Löslichkeit entsprechend geringer als bei Calciumcarbonat, welches sich in Mörteln aus
Calciumhydroxid durch CO₂-Aufnahme bildet.

Bisher gab es keine Möglichkeit, Kalkhydrat in größerer Menge dem Mörtel zuzusetzen. Die nach DIN 1060 geforderte Feinheit der Kalkhydrate und der daraus resultierende hohe Wasseranspruch führen dazu, daß bei einem Kalkhydratgehalt von z. B. 25 Ma.-% bereits während des Erhärtungsprozesses Schwindrisse auftreten. Die Kalkhydratgehalte der derzeit eingesetzten Mörtel sind daher sehr niedrig. Sie liegen bei ungefähr nur 10 Ma.-%.

Das erfindungsgemäß durch Pressen modifizierte Kalkhydrat besitzt gegenüber handelsüblichen Kalkhydraten einen wesentlich geringeren Wasseranspruch, siehe Tabelle 1. Es können nun gemäß 3 und 4 Mörtel mit höheren Kalkhydratgehalten hergestellt und somit die Dauerhaftigkeit erheblich verbessert werden. Die nach Anspruch 1 und 2 hergestellten kalkhydratreichen Bindemittel können auch gemäß Anspruch 6 in mineralischen Beschichtungssystemen zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit eingesetzt werden.

Tabelle 1

Vergleich zwischen handelsüblichem und gepreßtem Kalkhydrat bezüglich des Schwindens und der

Bindemittel	w/b (-)	s (mm/m)	WA (Vol%)	4		
Weißkalkhydrat (handelsüblich) Weißkalkhydrat (gepreßt)	0,95 0,69	10 1,9	33,4 28,6			
Mischungsverhältnis von Kalkhydrat zu San w/b: Wasser/Bindemittelwert S: Schwindmaß WA: Wasseraufnahme	d = 1 : 2,5 in Gewio	htsteilen		4		
Tabelle 2						

Bestandteile	Menge in g/Mischung	55
Zement PZ35F	440	
Zuschlagstoff: Quarzsand O/2	1320	
Wasser	264	60

Variationen: Ersatz von Quarzsand durch 10, 20 und 30 Gew.-% Kalkhydrat

65

20

30

35

DE 40 23 226 C1

Tabelle 3

Kennwerte eines Mörtels, der aus 100% Kalkhydrat besteht

Frischmörtelzusammensetzung

135 g handelsübliches Kalkhydrat nach DIN 1060; 1350 g gepreßtes Kalkhydrat (Preßdruck: 600 N/mm²); 435 g Wasser

Korngrößenverteilung des gepreßten und anschließend zerkleinerten Kalkhydrates

	Korngruppe in mm						_
	2/4	1/2	0,5/1	0,25/0,5	0,125/0,25	< 0,125	-
Kalkhydratanteil in Gew%	29	22	22	13	9	5	_

Ausbreitmaß nach DIN 18555: 11 cm

Hergestellte Probekörper: Prismen mit den Abmessungen 4 x 4 x 16 cm

Lagerungsbedingungen: 3 Tage in der Schalung und anschließend 14 Tage im Labor

Schwinden des Mörtels: 0,6 mm/m (während 17tägiger Lagerung)

Patentansprüche

25

30

35

40

5

10

15

- 1. Verfahren zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Betone oder Mörtel, dadurch gekennzeichnet, daß gepreßtes Kalkhydrat eingesetzt wird.
- 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 100% Kalkhydrat eingesetzt wird.
- 3. Verwendung des nach Anspruch 2 hergestellten Bindemittels als Kalktrockenmörtel.
- 4. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten Bindemittels mit einer Korngröße des Kalkhydrates von bis zu 16 mm und bis zu 30 Gew.-% Kalkhydrat bezogen auf Trockenbeton oder Trockenmörtel für Betone und Mörtel.
- 5. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten Bindemittel zum Korrosionsschutz von Stahlbewehrungen durch Aufrechterhaltung eines pH-Wertes > 9 an der Grenzfläche zwischen Stahlbewehrung und Beton oder Mörtel.
- 6. Verwendung der gemäß Anspruch 1 oder 2 hergestellten Bindemittel in mineralischen Beschichtungssystemen
- 7. Verwendung der gemäß Anspruch 1 oder 2 hergestellten Bindemittel im Bereich der Denkmalpflege.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

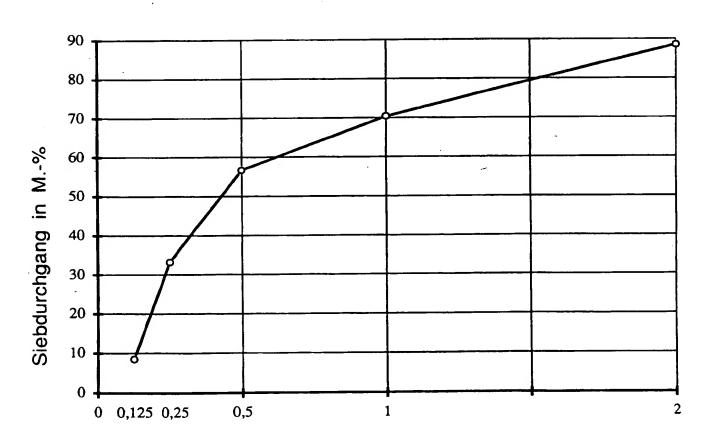
60

65

Nummer: Int. Cl.5:

Veröffentlichungstag: 23. Januar 1992

Abb. 1: Sieblinienverlauf des Mörtelsandes und des gepreßten Weißkalkhydrates



Maschenweite in mm

Nummer: Int. Cl.⁵:

DE 40 23 226 C1 C 04 B 22/06

Veröffentlichungstag: 23. Januar 1992

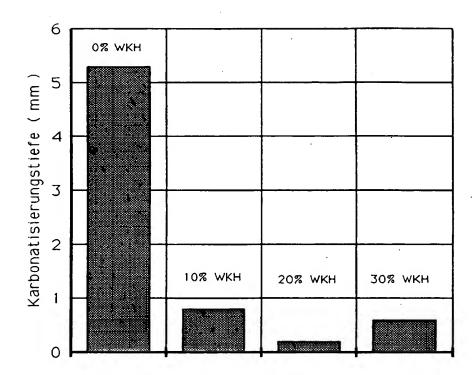


Abb. 2: Einfluß unterschiedlicher Gehalte an gepreßtem Weißkalkhy drat auf die Carbonatisierungstiefe des Mörtels (w/z - Wert = 0.6)

108 164/352